

Desenvolvimento de catalisadores magnéticos de baixo custo a partir do caroço de muruci para a síntese de biodiesel

Thaissa S. Ribeiro^{1*}, Klemerson L. da Silva¹, Beatriz dos S. Silva¹, Izadora de A. Sobrinho¹, Deborah da C. Fonseca², Geraldo N. da Rocha Filho¹, Leyvison R. V. da Conceição^{1,2}

¹Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém-PA, Brasil

²Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA - Campus Belém), Brasil

*E-mail: saraivathaissa@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste estudo foi produzido um catalisador básico magnético baseado em biocarvão de um rejeito agroindustrial amazônico, constituído de sódio (Na) impregnado no biocarvão de murici (BC) e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) como fase magnética, para a aplicação na transesterificação metílica do óleo de soja. O catalisador Na/BC/ CoFe_2O_4 foi sintetizado por impregnação via úmida com diferentes concentrações de sódio a fim de determinar a concentração ideal de fase ativa no processo. O catalisador 20Na/BC/ CoFe_2O_4 demonstrou o melhor desempenho e foi caracterizado por DRX, MEV, EDS e VSM. O delineamento composto central de face centrada 2^4 (FCCD) e a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foram utilizados no desenvolvimento de um modelo preditivo do teor de éster e na otimização da síntese de biodiesel. Foi obtido um biodiesel com teor de éster de $97,11\% \pm 0,40$ nas condições reacionais otimizadas (90°C , 1,4 h, 17:1 e 7%). Ressalta-se que o catalisador 20Na/BC/ CoFe_2O_4 manteve sua atividade magnética e performance catalítica acima de 60% após cinco ciclos reacionais, evidenciando a viabilidade do resíduo agroindustrial do caroço de murici na síntese de catalisadores heterogêneos de baixo custo. **Palavras-chave:** Biodiesel, rejeito agroindustrial, biocarvão, catalisador bifuncional, planejamento experimental

ABSTRACT – In this study, a basic magnetic catalyst based on biochar from an Amazonian agro-industrial waste was produced, consisting of sodium (Na) impregnated in murici biochar (BC) and cobalt ferrite (CoFe_2O_4) as the magnetic phase, for application in the methyl transesterification of soybean oil. The Na/BC/ CoFe_2O_4 catalyst was synthesized by wet impregnation with different concentrations of sodium in order to determine the ideal concentration of active phase in the process. The 20Na/BC/ CoFe_2O_4 catalyst showed the best performance and was characterized by XRD, SEM, EDS and VSM. The face centered central composite design 2^4 (FCCD) and the Response Surface Methodology (RSM) were used to develop a predictive model for the ester content and to optimize the biodiesel synthesis. Biodiesel with an ester content of $97.11\% \pm 0.40$ was obtained under the optimized reaction conditions (90°C , 1.4 h, 17:1 and 7%). It should be noted that the 20Na/BC/ CoFe_2O_4 catalyst maintained its magnetic activity and catalytic performance above 60% after five reaction cycles, showing the viability of the agro-industrial waste from the murici stone in the synthesis of low-cost heterogeneous catalysts.

Keywords: Biodiesel, agro-industrial waste, biochar, bifunctional catalyst, experimental design

Introdução

O biodiesel é uma promissora alternativa aos combustíveis fósseis devido à sua biodegradabilidade (1). Industrialmente a rota de produção mais comum para esse combustível é a reação de transesterificação, utilizando catalisadores homogêneos básicos, os quais são problemáticos devido a geração de efluentes e a impossibilidade de recuperação (2). Nesse cenário, catalisadores heterogêneos básicos de caráter magnético são preferíveis, pois geram uma menor quantidade de efluentes e podem ser separados do sistema reacional magneticamente, tornando desnecessárias as etapas convencionais de separação (3). Além disso, utilização de biomassas residuais na síntese desses catalisadores oferece uma redução direta nos custos de produção (4). Assim, o

presente estudo visa o desenvolvimento de um sólido básico magnético à base de biocarvão de murici e sua aplicação na síntese de biodiesel.

Experimental

Síntese da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

A ferrita de cobalto foi preparada por método de coprecipitação de acordo com a metodologia de Gonçalves et al. (1). Inicialmente, a massa de cloreto de ferro III (FeCl_3) foi adicionada em um béquer com 80 mL de água destilada sob agitação mecânica, seguida da adição da massa de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que correspondesse a razão de 1:2 de $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$. Em seguida adicionou-se a solução de NaOH (4 mol L^{-1}) até $\text{pH} = 12$. Logo após, a mistura foi mantida em agitação mecânica a $80^\circ\text{C}/4\text{ h}$. Por fim, o precipitado foi filtrado, lavado com água

destilada até pH = 7, seco em estufa a 105 °C/12 h e calcinado a 800 °C/3 h (taxa de aquecimento de 10 °C/min) para a obtenção da ferrita de cobalto (CoFe₂O₄).

Síntese do catalisador (Na/BC/CoFe₂O₄)

O biocarvão de murici (BC) foi obtido por carbonização dos caroços de murici em forno tubular a 600 °C/1 h em atmosfera de N₂ (4). A preparação do catalisador foi realizada por impregnação via úmida de acordo com a metodologia proposta por Ribeiro et al. (2) visando a obtenção das concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25% do metal sódio a partir do precursor silicato de sódio (Na₂SiO₃) e 20% da concentração de CoFe₂O₄.

Síntese do biodiesel

Os materiais sintetizados foram testados na transesterificação metílica do óleo de soja em um reator PARR, variando os parâmetros reacionais. Ao final das reações, o catalisador foi separado magneticamente, lavado com etanol e hexano e tratado termicamente a 400 °C por 1 h sob atmosfera de N₂. A fase glicerol foi removida e o biodiesel foi purificado com água destilada aquecida e seco em estufa. Por fim, a amostra obtida foi analisada por cromatografia gasosa (CG-FID).

Técnicas de caracterização

Os materiais sintetizados foram analisados por diversas técnicas. A basicidade foi determinada por titulação ácido-base, seguindo a metodologia de Boehm (1994) com adaptações. A Difração de Raios-X (DRX) foi realizada pelo método de pó em um difratômetro PANalytical EMPYREAN, com radiação Cu K α (1.541874 Å), a 40 kV e 30 mA, no intervalo 10° < 2 θ < 65°. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizou um microscópio Tescan VEGA 3 LMU, operando a 20 kV. A Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) foi conduzida em um sistema de microanálise Oxford AZtec Energy X-Act, com resolução de 129 eV. A Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) foi realizada a 25 °C, sob campo magnético de -20.000 a 20.000 Oe, em um magnetômetro MicroSense EZ9. O teor de éster foi determinado por metodologia adaptada da norma europeia EN14103 (4).

Análise estatística

O Delineamento composto central de face centrada (DFCC) 2⁴ foi utilizado para otimização das variáveis reacionais e na avaliação dos efeitos proporcionados por essas na reação de transesterificação. Foram utilizados dois níveis e quatro fatores com cinco pontos centrais, totalizando 29 experimentos. As variáveis independentes analisadas foram: temperatura, tempo, razão molar MeOH:óleo e concentração de catalisador, e a variável dependente (resposta) teor de éster. Os intervalos estudados com os valores reais e as codificações das variáveis

dependentes são sumarizados na Tabela 1. Por fim, a análise dos parâmetros reacionais foi realizada na MSR com o software Statistica® (v.14.0).

Tabela 1. Variáveis independentes e níveis do planejamento.

Variável	Codificação	Intervalo e nível		
		-1	0	+1
Temperatura (°C)	X ₁	60	90	120
Tempo (h)	X ₂	0,5	1,5	2,5
Razão molar MeOH:óleo	X ₃	10:1	18:1	28:1
Concentração de catalisador (%)	X ₄	2	6	10

Resultados e Discussão

Investigação do efeito das concentrações de sódio no desempenho do catalisador

Os efeitos das diferentes concentrações de sódio na composição final dos catalisadores (5, 10, 15, 20 e 25%) sobre o teor de éster das amostras obtidas foram avaliados em condições reacionais não otimizadas (75 °C, 1,5 h, 20:1 e 5%). Os resultados obtidos para o estudo de influência e correlação da concentração de sódio nos materiais com a basicidade e com o teor de éster são mostrados na Figura 1.

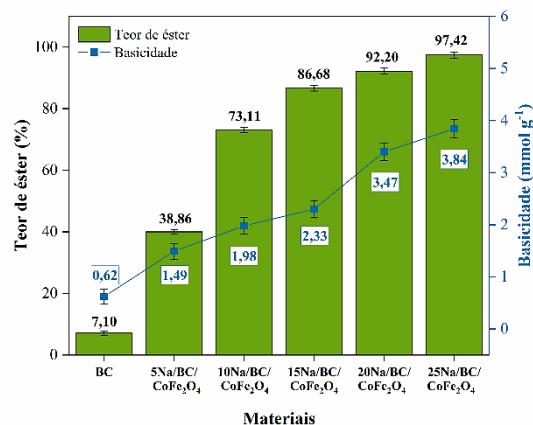


Figura 1. Influência da concentração de sódio na atividade catalítica e na basicidade dos materiais.

Os resultados expostos na Figura 2, mostram uma correlação entre o aumento da concentração de sódio nos materiais e o teor de éster, como observado nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25%, que resultaram em biodieseis com teores de éster de 38,86 ± 0,55, 73,11 ± 0,50, 86,68 ± 0,40, 92,2 ± 0,45, e 97,42% ± 0,35, respectivamente. Esse efeito pode ser atribuído à maior quantidade de sítios ativos disponíveis, uma vez que a troca iônica ocorre na superfície dos materiais durante a reação (4). Além disso, os dados de basicidade evidenciam uma relação direta com o teor de sódio nos catalisadores, cujos valores foram de

$1,49 \pm 0,20$, $1,98 \pm 0,22$, $2,33 \pm 0,24$, $3,47 \pm 0,28$ e $3,84 \pm 0,30 \text{ mmol g}^{-1}$ para os materiais com 5, 10, 15, 20 e 25% de fase ativa, respectivamente.

Além disso, os dados obtidos revelam que os catalisadores com 5, 10 e 15% de fase ativa não são adequados para a reação de transesterificação, pois proporcionaram amostras com teores de ésteres de $38,86 \pm 0,55$, $73,11 \pm 0,50$ e $86,68\% \pm 0,52$, respectivamente, valores abaixo do limite mínimo de 96,5% estipulado pela ASTM D6751. Além disso, observa-se que o biocarvão BC não apresenta atividade catalítica, uma vez que o teor de éster da amostra obtida a partir de seu emprego na reação foi de 7,10%. Esse fato pode ser atrelado ao seu pequeno caráter básico (basicidade de $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$), o qual indica uma presença mínima de sítios ativos na superfície do biocarvão BC resultando em um baixo desempenho catalítico. Por fim, destaca-se que a basicidade determinada para o biocarvão BC indica o sucesso do processo de impregnação com a fase ativa, pois é consideravelmente menor que as obtidas para os catalisadores sintetizados.

Ademais, ao se aumentar a concentração de sódio de 5 para 20%, houve um incremento de 53,34% no teor de éster do biodiesel, alcançando o valor de 92,20%. No entanto, ao elevar a concentração de 20 para 25%, verificou-se apenas um aumento de 5,22%. Esse comportamento pode estar relacionado à aglomeração da fase ativa, que resulta em uma distribuição inadequada dos sítios ativos na superfície do material, ou ainda à elevada viscosidade do meio reacional combinada com o excesso de fase ativa, fatores que dificultam a transferência de massa no sistema reacional, limitando o aumento no teor de éster (5,6). Assim, com o objetivo de tornar o processo de síntese viável economicamente, o catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ foi selecionado para a continuidade do estudo.

Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas referentes ao biocarvão BC, Na₂SiO₃, CoFe₂O₄ e ao catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ são ilustrados na Figura 2. No difratograma do biocarvão BC (linha preta), observa-se a presença de picos cristalográficos bem definidos nas regiões de $2\theta = 23,5^\circ$ e 30° , os quais sugerem a presença da estrutura cristalina da celulose (7). Além disso, há a ocorrência de dois halos nas regiões de $2\theta = 15 - 30^\circ$ e $2\theta = 40 - 50^\circ$, atribuídos aos planos (002) e (101), característicos da presença de estrutura de carbono amorfo no material (8). Por fim, o difratograma apresentou picos de difração nas regiões de $2\theta = 36,5^\circ$, $39,8^\circ$, $43,5^\circ$, $47,8^\circ$ e 49° , os quais podem estar relacionados à presença de CaCO₃ (9) na estrutura do biocarvão BC. Ressalta-se que a presença de CaCO₃ no material não confere atividade catalítica ao biocarvão BC, uma vez que o teor de éster da amostra obtida a partir de seu emprego na reação foi de apenas 7,10%.

O difratograma referente ao Na₂SiO₃ (linha vermelha) apresenta vários picos característicos das estruturas

polimórficas hexagonal (h-Na₂SiO₃) e ortorrômbica (α -Na₂SiO₃). Os picos de difração presentes no Na₂SiO₃ relacionados à fase h-Na₂SiO₃ estão dispostos nas regiões de $2\theta = 17,12^\circ$, $25,29^\circ$ e $29,66^\circ$ e são indexados aos planos cristalográficos (100), (101) e (110), respectivamente, de acordo com o cartão padrão JCPDS:00-016-0818. Também se identificou a fase α -Na₂SiO₃ por meio da presença dos picos de difração em $2\theta = 34,41^\circ$, $37,50^\circ$, $46,07^\circ$, $48,46^\circ$, $50,03^\circ$, $52,67^\circ$ e $64,91^\circ$, indexados aos planos (220), (002), (420), (312), (421), (600) e (621), respectivamente, conforme o cartão padrão JCPDS:01-073-2115.

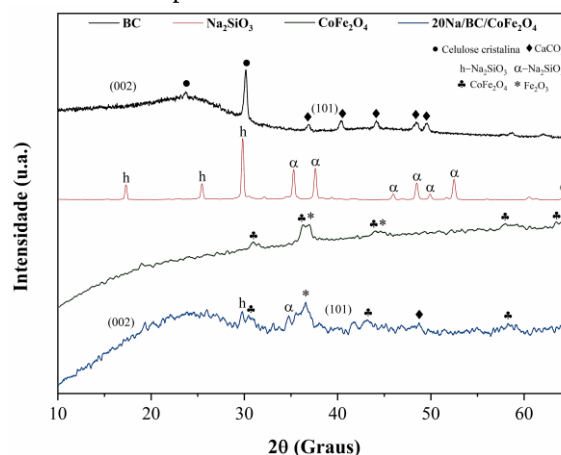


Figura 2. Difratogramas para os materiais sintetizados.

No difratograma referente a CoFe₂O₄ (linha verde) são observados picos em $2\theta = 30,27^\circ$, $35,74^\circ$ e $43,37^\circ$, indexados aos planos de difração (220), (311) e (400), respectivamente, de acordo com o cartão padrão JCPDS: 00-001-1121. O padrão de difração indica a formação do tipo espinélio inverso da estrutura CoFe₂O₄, ou seja, o íon Co²⁺ está localizado apenas nos sítios octaédricos, enquanto o íon Fe³⁺ está situado de forma equivalente nos sítios tetraédricos e octaédricos (10). Ademais, o difratograma apresentou picos de difração referentes à fase romboédrica da Fe₂O₃ (JCPDS: 01-073-0603) em $2\theta = 35,63^\circ$ e $43,52^\circ$, relacionados aos planos (110) e (202), respectivamente, os quais são atribuídos a oxidação dos íons Fe³⁺ durante o processo de síntese da CoFe₂O₄ (6). Por fim, os picos presentes no difratograma do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ (linha azul) em $2\theta = 29,66^\circ$ e $34,41^\circ$, são relacionados as fases h-Na₂SiO₃ α -Na₂SiO₃ (11). Além disso, observa-se a presença da CoFe₂O₄ do tipo espinélio inverso na superfície do material por meio dos picos localizados em $2\theta = 30,48^\circ$ e $58,71^\circ$, enquanto o pico localizado em $2\theta = 35,54^\circ$, pode ser atribuído a Fe₂O₃ (5,6). Por fim, nota-se a presença de um halo na região de $2\theta = 10 - 30^\circ$ relacionado ao plano de difração 002, que sugere a presença e estruturas de carbono amorfo no material (8) e de um pico em $2\theta = 43,12^\circ$ conferido a presença de estruturas de CaCO₃ (9). Ressalta-se que, o difratograma sugere que os processos de

impregnação (das fases ativa e magnética) foram eficientes, dado que as fases hexagonal e ortorrômbica do Na_2SiO_3 e o espinélio inverso da CoFe_2O_4 foram observadas.

Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A Figura 3 apresenta as curvas de histerese para a CoFe_2O_4 e o catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$. Os resultados evidenciam o caráter ferromagnético para a CoFe_2O_4 e catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$, com valores de magnetização de saturação (M_s) de 12,74 e 2,38 emu g^{-1} , respectivamente. Além disso, nota-se uma diminuição em cerca de 81,25% no valor M_s obtido para o catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$ quando comparado ao determinado para a CoFe_2O_4 , essa redução pode ser atrelada ao fato de que a CoFe_2O_4 constitui apenas 20% da estrutura do catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$ e os outros 80% são compostos por espécies não magnéticas.

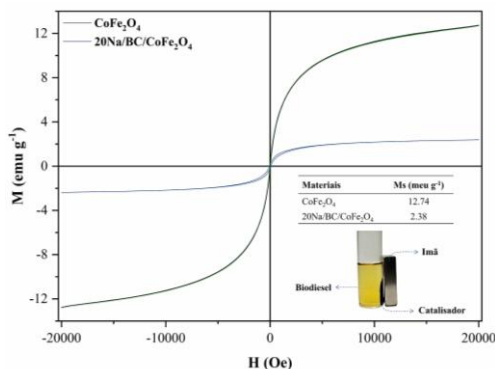


Figura 3. Curvas de histerese para a CoFe_2O_4 e catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$.

Ressalta-se, que esse mesmo comportamento também foi relatado nos estudos de Foroutan et al. (10), no qual os autores observaram um decréscimo no valor de M_s a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e o catalisador (resíduos de giz/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$), os quais obtiveram M_s de 109,4 e 2,2 emu g^{-1} , respectivamente. Além disso, os autores concluíram que o catalisador estudado se mostrava adequado para a aplicação na reação de transesterificação metílica do óleo de girassol. Kazemifard et al. (2018), reportaram em seu estudo uma diminuição de 41,12% na magnetização de saturação entre a fase magnética Fe_3O_4 e o catalisador $\text{KOH/Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, pois tais materiais apresentaram M_s de 52,7 e 1,25 emu g^{-1} , respectivamente, ademais, os autores sugeriram que o catalisador se mostra aplicável para a síntese de biodiesel. Por fim, o catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$ apresenta magnetização suficiente e eficaz para o processo de separação magnética, conforme é mostrado na Figura 3.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial do biocarvão BC, CoFe_2O_4 e do catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$ são mostradas na Figura 4.

Ao se observar as micrografias presentes nas Figuras 4a-c, percebe-se que o biocarvão BC apresenta morfologia característica de matrizes lignocelulósicas carbonizadas, ou seja, superfície não ordenada com uma ampla rede de poros formada pela liberação de gases durante a etapa de carbonização (3). As micrografias presentes nas Figuras 4d-f sugerem que a CoFe_2O_4 apresenta superfície irregular com a presença de vários aglomerados de diferentes tamanhos sem morfologia específica (12). Por fim, nas micrografias referentes (Figuras 4g-i) ao catalisador $20\text{Na/BC/CoFe}_2\text{O}_4$, nota-se por meio da mudança de coloração a deposição de pequenos aglomerados de diferentes tamanhos e morfologia irregular na superfície e nos poros do biocarvão BC, os quais podem ser relacionados a fase ativa sódio ou a fase magnética CoFe_2O_4 inseridos durante as etapas de impregnação e magnetização, respectivamente.

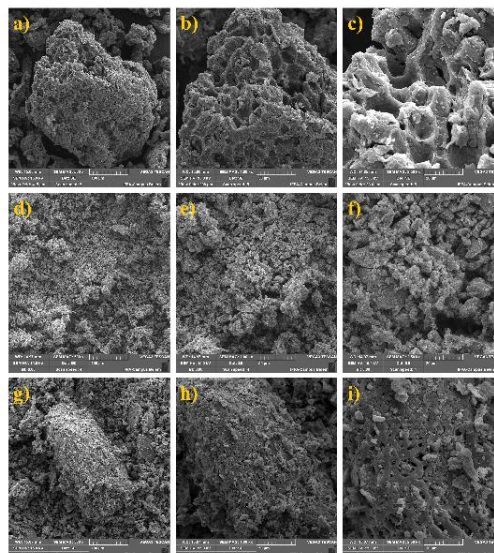


Figura 4. Micrografias para os materiais sintetizados.

Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)

A composição elementar (Figura 5a) e o mapeamento elementar (Figuras 5b) evidenciam que o biocarvão BC apresenta um elevado teor de carbono (C), aproximadamente 89,61% distribuído homogeneamente na superfície do material, e um baixo teor de oxigênio (O), cerca de 10,14%, disperso de forma homogênea com pequenas regiões de concentração, ambos podem ser atrelados ao processo de carbonização em atmosfera de N_2 ao qual o caroço de murici foi submetido. Ademais, a composição e o mapeamento apontaram a presença de cálcio (Ca) e oxigênio (O) distribuídos de forma homogênea e em pequenos aglomerados na superfície do biocarvão BC, em conformidade com os resultados apresentados na análise de DRX, a qual indicou a presença de carbonato de cálcio no material. Ressalta-se que o teor de 0,25% de cálcio presente, não proporciona atividade catalítica ao biocarvão BC.

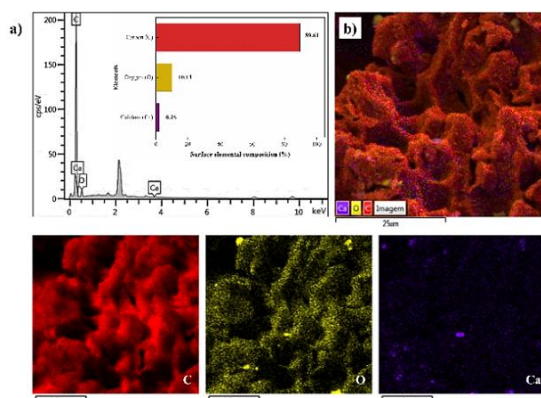


Figura 5. a) composição e b) mapeamento elemental superficial do biocarvão BC

A composição e o mapeamento elemental (Figura 6a-b) do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ mostram o teor de 7,6% de sódio (Na) disperso homogeneamente na superfície, sugerindo que o processo de impregnação da fase ativa foi eficiente, e um teor de 3,84% de silício (Si), próximo ao valor da proporção estequiométrica 2:1 de Na para Si presente no precursor Na₂SiO₃. Ademais, são observados a presença de Co (3,35%) e Fe (1,71%), com valores próximos a proporção estequiométrica de 2:1 de Co²⁺ para Fe³⁺ presente na CoFe₂O₄, ressalta-se que a presença de tais elementos no material indicam o sucesso do processo magnetização do catalisador.

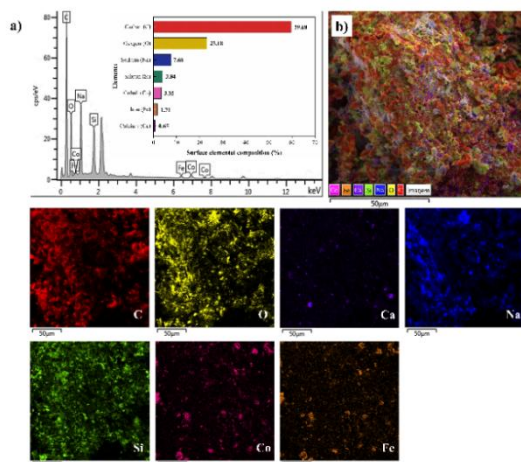


Figura 6. a) composição e b) mapeamento elemental superficial do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄

Nota-se ainda a presença dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e cálcio (Ca) nos valores de 59,98%, 23,13% e 0,65%, respectivamente, relacionados a composição elemental do biocarvão BC. Ressalta-se que o aumento no teor do elemento oxigênio (O) é relacionado aos processos de impregnação do biocarvão BC com os percentuais de a fase ativa a partir do precursor Na₂SiO₃ e da fase magnética CoFe₂O₄. Por fim, o mapeamento elemental evidencia uma

distribuição uniforme dos elementos carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na), silício (Si), cobalto (Co), ferro (Fe) e cálcio (Ca) na superfície do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄.

Desenvolvimento do modelo de regressão

A Figura 7 apresenta o gráfico dos valores preditos vs. observados para a variável teor de éster. Verifica-se que os pontos estão distribuídos próximos a reta representativa do modelo, demonstrando boa precisão na predição da variável teor de éster no nível de confiança de 95% estabelecido. Os valores obtidos para os coeficientes de determinação R² e R²_{ajustado} do modelo são 0,9605 e 0,9209, respectivamente e apontam elevada correlação entre os valores preditos e observados, além disso, o valor determinado indica que o modelo gerado neste estudo explica 96,05% dos valores obtidos para o teor de éster (3).

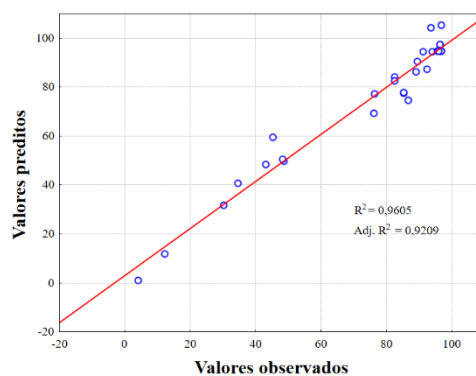


Figura 7. Valores preditos vs. Observados.

Reutilização do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄

A aplicação de catalisadores heterogêneos magnéticos na transesterificação de óleos para a síntese de biodiesel proporciona vantagens, como a facilidade de separação do meio reacional e sua capacidade de reutilização. Assim, a Figura 8 exibe os resultados obtidos durante o estudo de reutilização do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ nas condições otimizadas (90 °C, 1,4 h, 17:1 e 7%).

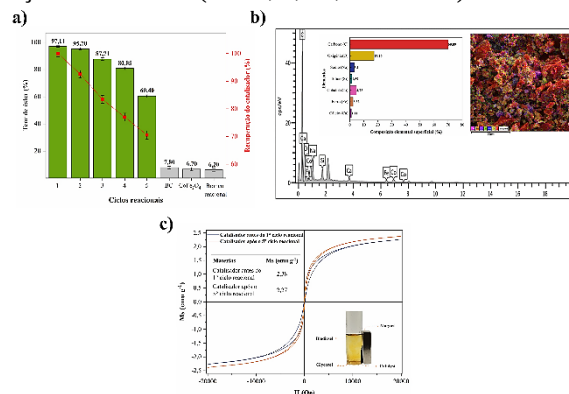


Figura 8. a) estudo de reutilização, b) curvas de histerese para o catalisador antes do 1º ciclo reacional e recuperado após o 5º ciclo reacional e c) EDS.

Ao se observar os resultados presentes na Figura 8a, verifica-se que o catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ ao ser empregado nas condições ótimas de reação proporciona um biodiesel com teor de éster máximo de 97,11% ± 0,40 (1º ciclo reacional), evidenciando a eficiência catalítica desse sólido na reação. Ademais, os teores de ésteres de 95,2% ± 0,42, 87,71% ± 0,41 e 80,85% ± 0,38 obtidos para o 2º, 3º e 4º ciclos reacionais, respectivamente, atestam o caráter heterogêneo do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄, dado que os sítios ativos presentes não são facilmente lixiviados para o meio reacional. No entanto, o 5º ciclo reacional resultou em um produto com teor de éster de 60,40%. Tal redução pode ser relacionada a lixiviação dos sítios ativos ao longo dos sucessivos ciclos reacionais, uma vez que o catalisador foi tratado termicamente durante o processo de recuperação, a fim de remover resquícios de matéria orgânica depositada sobre a superfície desse sólido. Assim, a verificação da hipótese de lixiviação dos grupos básicos foi realizada por meio da análise de EDS do catalisador recuperado após o 5º ciclo reacional, e os resultados são expostos na Figura 8b. Os resultados obtidos na análise para a composição elementar mostram uma diminuição no percentual de sódio presente de 7,6% (catalisador antes do 1º ciclo reacional) para 3,1% (catalisador após o 5º ciclo reacional). Tais dados, sugerem que o comprometimento da atividade catalítica do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ em decorrência da lixiviação dos sítios ativos.

Ressalta-se que apesar da redução na eficiência catalítica do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ ao longo dos ciclos reacionais, esse proporcionou biodieseis com teores de ésteres de 97,11% e 60,4% para o primeiro e quinto ciclo reacional, respectivamente. Esses valores são significativamente superiores aos obtidos empregando o biocarvão BC (7,80%), a CoFe₂O₄ (6,70%) e na ausência de catalisador (branco reacional) (6,20%), evidenciando a eficiência da impregnação da fase ativa no material catalítico. Além disso, o percentual de recuperação do catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ ao final do 5º ciclo reacional foi de 70,58% (mostrado na Figura 8a), evidenciando a eficácia do processo de separação magnética empregado. Por fim, a análise VSM presente na Figura 8c mostra uma leve redução no valor da Ms de 2,38 emu g⁻¹ (catalisador antes do 1º ciclo reacional) para 2,27 emu g⁻¹ (catalisador após o 5º ciclo reacional), contudo, esse sutil decréscimo não possui efeito significativo na capacidade de separação magnética do catalisador.

Conclusões

O presente trabalho propôs a síntese e aplicação de um catalisador magnético baseado em biocarvão, produzido a partir da biomassa residual de murici, funcionalizado com sódio, para a produção de biodiesel via rota metílica. Durante a investigação do efeito das concentrações de sódio na composição final do catalisador, o material

20Na/BC/CoFe₂O₄ apresentou o melhor desempenho catalítico. As caracterizações realizadas confirmaram o sucesso dos processos de impregnação da fase ativa (sódio) e da fase magnética (CoFe₂O₄) no biocarvão (BC). As variáveis reacionais foram otimizadas por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), gerando um modelo com capacidade preditiva de aproximadamente 96,05% da variabilidade experimental. As condições otimizadas determinadas foram: temperatura de 90 °C, tempo de 1,4 h, razão molar metanol:óleo de 17:1 e concentração de catalisador de 7%. Quando empregado nessas condições, o catalisador 20Na/BC/CoFe₂O₄ proporcionou um teor máximo de ésteres de 97,11% e manteve sua atividade catalítica por cinco ciclos reacionais consecutivos, com teores de ésteres superiores a 60%.

Agradecimentos

À UFPA, à PROPESP/UFPA, ao LCO e ao LAPAC.

Referências

1. M.A. Gonçalves, H.C.L. Santos, T.S. Ribeiro, A.C. Viegas, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *Arab. J. Chem.* **2024**, 17, 105521.
2. T.S. Ribeiro, M.A. Gonçalves, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *Molecules*, **2023**, 28, 7980.
3. T.S. Ribeiro, I.A. Sobrinho, M.A. Gonçalves, V. S. Lima, B.A.M. Figueira, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, 12, 114725.
4. A.P.L. Corrêa, P.M.M. Silva, M.A. Gonçalves, R.R.C. Bastos, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *Arab. J. Chem.* **2023**, 16, 104964.
5. V.L. Brito, M.A. Gonçalves, H.C.L. Santos, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *Renew. Energy*. **2023**, 215, 118947.
6. Y. Wang, D. Li, D. Zhao, Y. Fan, J. Bi, R. Shan, J. Yang, B. Luo, H. Yuan, X. Ling, T. Huhe, Y. Chen, *ACS Omega*. **2020**, 5, 17471–17478.
7. H.C.L. Santos, M.A. Gonçalves, A.C. Viegas, B.A.M. Figueira, P.T.S. da Luz, G. N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *RSC Adv.* **2022**, 12, 34614–34626.
8. D.C. Hernandez, H.E. Reynel-Avila, D.I.M. Castillo, A.B. Petriciolet, I.A.A. Villarreal, *Fuel*, **2022**, 310, 122066.
9. C. Zhao, P. Lv, L. Yang, S. Xing, W. Luo, Z. Wang, *Energy Convers. Manag.* **2018**, 160, 477–485.
10. T. Han, Y. Xie, L. Li, K. Miao, Y. Mei, J. Song, J. Zhang, X. Meng, N.H. Wong, J. Sunarso, F.Yu, N. Yang, *Chem. Eng. J.* **2023**, 465, 142948.
11. R. Foroutan, S.J. Peighambaroust, R. Mohammadi, S.H. Peighambaroust, B. Ramavandi, *Chemosphere*. **2022**, 289, 133226.
12. C. Cuautli, I. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, M. Galvan, *Fuel*, **2021**, 298, 120840.